

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-181704

(43)Date of publication of application : 16.07.1990

(51)Int.Cl.

G02B 5/20

(21)Application number : 64-001018

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 06.01.1989

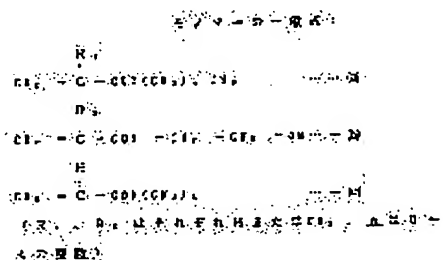
(72)Inventor : SAWADA TOYOAKI
MARUMICHI HIROTAKE
HOSHI HISAO
SAKAKAWA MAKOTO
SUGIURA TAKEO

(54) COLOR FILTER AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the high-accuracy color filter having excellent heat resistance and light resistance and has high transparency by using the acrylic resin expressed by the specific general formula and . . . pigments.

CONSTITUTION: The color filter layers of red, green, and blue colors, etc., are formed on a transparent substrate by coating the substrate with the colored resin compsn. essentially consisting of the acrylic resin, org. dyestuffs, dispersant and solvent. The monomer of the acrylic resin is obtd. by copolymerizing the monomers expressed by the general formulas (a) to (c). The desirable compounding ratios of the monomers are 10 to 30pts.wt. (a), 20 to 40pts.wt. (b) and 15 to 60pts.wt. (c). Since the pigments of the respective colors play the role of separating white color, the pigments are required to have the excellent transparency, light resistance and heat resistance and org. pigments are preferable. The org. dyestuff derivatives of the pigments or dyestuffs are extremely effective as the dispersant.



⑫ 公開特許公報(A)

平2-181704

⑤Int. Cl.⁵

G 02 B 5/20

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7348-2H

⑬公開 平成2年(1990)7月16日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全8頁)

⑭発明の名称 カラーフィルターおよびその製造方法

⑯特 願 昭64-1018

⑰出 願 昭64(1989)1月6日

⑱発明者	沢田 豊明	東京都台東区台東1丁目5番1号	凸版印刷株式会社内
⑱発明者	円道 博毅	東京都台東区台東1丁目5番1号	凸版印刷株式会社内
⑱発明者	星 久夫	東京都台東区台東1丁目5番1号	凸版印刷株式会社内
⑱発明者	坂川 誠	東京都台東区台東1丁目5番1号	凸版印刷株式会社内
⑱発明者	杉浦 猛雄	東京都台東区台東1丁目5番1号	凸版印刷株式会社内
⑰出願人	凸版印刷株式会社	東京都台東区台東1丁目5番1号	

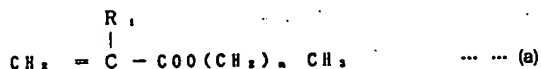
明 細 書

1. 発明の名称

カラーフィルターおよびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基体上に、アクリル樹脂、有機色素、分散剤および溶剤を主成分とする着色樹脂組成物をコーティングして、任意の色数で所望のパターン形状に各色別に設けたカラーフィルターであって、上記アクリル樹脂がモノマーの一般式：



(R₁、R₂ はそれぞれ H または CH₃、m は 0 ～ 4 の整数、n は 1 または 2) であり、その組成比は (a) 10～30重量部、(b) 20～40重量部、(c) 15～60重量部から共重合したアクリル樹脂であることを特

徴とするカラーフィルター。

(2) 分散剤が、有機色素の誘導体である請求項(1)記載のカラーフィルター。

(3) カラーフィルターの上にオーバーコート層を設けたことを特徴とする請求項(1)記載のカラーフィルター。

(4) 基体上に、アクリル樹脂、有機色素、分散剤および溶剤を主成分とする着色組成物を各色別に、コーティング、露光により所望のパターン状に繰り返し施し、加熱焼成して着色層としてなることを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

(5) 分散剤が、有機色素の誘導体であることを特徴とする請求項(4)記載のカラーフィルターの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明はカラー液晶表示装置の液晶セル等内に設けると好適なカラーフィルターとすることができ、更に詳しくは、TN(ツイステッド・ネマチック)型液晶表示、GH(ゲスト・ホスト)型液

晶表示、STN（スーパー・ツイステッド・ネマチック）液晶表示およびFLC（強誘電性液晶）表示装置に通ずる色分解用カラーフィルターおよびその製造方法に関する。

< 発明の目的 >

アクリル系樹脂は耐熱性、透明性および耐薬品性が優れており、また一方顔料は染料に比較して耐熱性、耐光性に優れているので、アクリル系樹脂に顔料を高度に分散することにより、耐熱性、耐光性および透明度の良い液晶用のカラーフィルターを作成することができた。この特性の優れたカラーフィルターを提供することを目的とする。

< 従来技術 >

従来、カラーフィルターは、染色可能な有機天然物（ゼラチン、カゼイン等）を精製して、低分子（1万～5万）に分解したものをを用いている。この有機物は、水に可溶であるため、水溶液をコーティング、バスターニング、染色およびベーキングを各着色ごとにくり返してカラーフィルターを作成していた。しかしながら被染色体が天然物であ

るため耐熱性に弱いことと、染料を用いるため耐光性にも弱いと言う難点があった。また一方、耐熱耐光性を向上させるために、顔料の使用について、種々、検討されているが顔料の分散性に問題があり均一性が良く透明度の高い、実用的なカラーフィルターを作成することは難しかった。また耐熱性についてカラーフィルターに液晶を動作させるための透明電極の蒸着と液晶を配向させるためのポリイミド系樹脂のコーティングおよび焼成が必要である。

また一方、耐光性は野外及び車載用に使用する場合に直接太陽光を受ける可能性があり、高い耐光性が望まれていた。

< 発明が解決しようとする課題 >

従来技術で述べたこととゼラチン・カゼインを用いる染色タイプのカラーフィルターは耐熱性、耐光性に若干の問題があった。又、顔料を使用して耐光性を向上させることは検討されているが、顔料の分散性に問題があり、透明性と均一性を良くすることが難しかった。しかしながら、均一性

と透明性の良いカラーフィルターを作成することが可能となった。

< 課題を解決するための手段 >

次に本発明であるカラーフィルターについて図を参照しながら説明する。第1図は、カラーフィルターを使用した液晶表示装置の1例を示す。光源(1)として蛍光灯等を発した白色光は、偏光板(2)透明基板(3)を通して、画素電極(4)と配向膜(5)を通り液晶(6)に進み、さらに配向膜(8)、透明電極(9)を通りカラーフィルター00で三原色に分解される。さらに透明基板00を通り偏光板02を通り視感により色として認識される。この様な素子において、液晶(6)は、配向膜(5)および(8)と封止材(7)に接して封入され、画素電極(4)と透明電極00の間に印加された電気信号に配向を変える。この時、偏光板(2)と02の作用により光シャッターとして作用し、カラーフィルターを通った光は情報化される。カラーフィルター00の各色の大きさは、画素電極(4)と同一であり、大型ディスプレイの場合は、数ミリメートル角、ハンデー型ディスプレイの場合は

数十ミクロンないし数百ミクロンメートル角であり、カラーフィルター00は、微細加工の可能な素材から構成されなければならない。

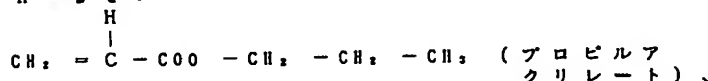
次に本発明のカラーフィルターの構成について以下説明する。第1図に示す様に透明基板00としては、ガラス基板、透明樹脂板、透明樹脂フィルム等が適用できる。

カラーフィルター00は、通常該透明基板00上に位置し、更に該カラーフィルター00上に透明電極(9)が設けられるのが一般的である。しかし場合によっては、透明基板00上に透明電極を設け、その上にカラーフィルターが位置することもある。

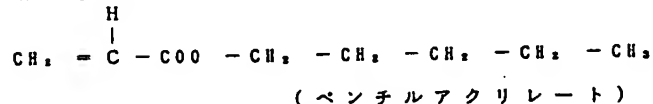
カラーフィルター00は第1図で示したように、例えば赤色フィルター層(R)、緑色フィルター層(G)、青色フィルター層(B)からなる。また場合によっては、黒色もしくは、不透明の遮光層または、無着色層が(R)、(G)、(B)の間に介在して設けられることもある。赤色フィルター層(R)はアクリル系樹脂、赤色顔料、分散剤を主成分として構成される。以下同様に緑色フィルター層(G)

、青色フィルター層(B)もアクリル系樹脂・顔料・分散剤から成る。アクリル系樹脂の役割は透明基板00上に各色顔料を固定せしめ、又必要に応じて任意の形状でパターン化を可能ならしめ、更に、カラーフィルター00上に、透明電極(9)を形成する場合の基材となる。各色の顔料は、白色光を分解する役割を担うため、透明性・耐光性・耐熱性が秀れていなければならない。該顔料の一次粒子径は、 $0.3 \mu\text{m}$ 以下好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下であって可視光の波長に対して十分小さくする。さらに言えば透明性の秀れた顔料として有機顔料が望ましい。分散剤としては、顔料の凝集を防ぎアクリル系樹脂中に該顔料を均一に分散させるために添加される。従って該分散剤も又耐熱性を有し、カラーフィルター00の諸特性を阻害してはならない。この目的に合致する分散剤として、顔料または染料の有機色素誘導体が極めて有効であることが判明した。分散剤としては、勿論、該顔料の誘導体に限定する必要はなく、陽イオン活性剤、陰イオン活性剤、非イオン活性剤等も適用できる。アクリル

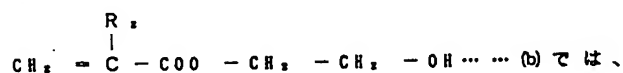
$n = 2$ で:



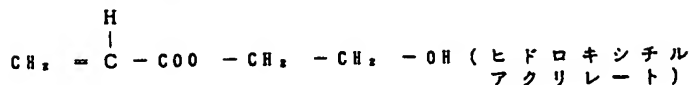
$n = 3$ で:



を表し、 R_1 が $-\text{CH}_3$ の場合、それぞれメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート、プロピルメタアクリレート、ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレートを表わす。



R_1 が H の場合、

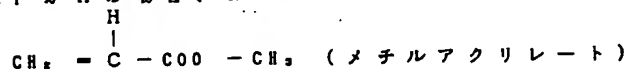


ル系樹脂に対する顔料の重量比は、通常0.25ないし3の範囲が好ましい。顔料の比率を下げるとフィルターとしての特性は向上するが、所定の光学濃度を得るためには、膜厚を大きくする必要があり、微細加工が困難になる。顔料の比率を挙げると、顔料の分散性および塗布性が著しく劣化する。顔料に対する分散剤の重量比は0.01ないし0.2が好ましいが、かならずしもこの値に限定する必要はない。上記配合によるカラーフィルターの膜厚は $0.75 \mu\text{m}$ ないし $3.0 \mu\text{m}$ であった。この様にして作成されたカラーフィルターの代表的な分光特性を第2図に示した。

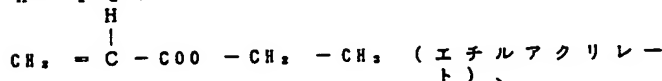
本発明に用いるアクリル樹脂のモノマーは、



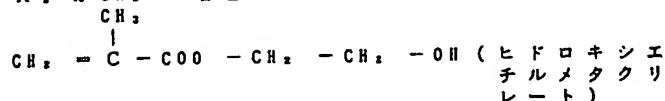
R_1 が H の場合、 $n = 0$ で:



$n = 1$ で:



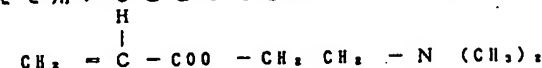
R_1 が CH_3 の場合、



を表わす。



N、Nジメチルアクリルアミドであり、これに代えて用いることのできるモノマーとして:



(ジメチルアミノエチルメタクリレート)

がある。

またこれらの組成のアクリル樹脂を合成する時に、少量添加することにより、特性を変えることのできるモノマーとして、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリロニトリル、ビニルアセテート、N-ビニルピロリドン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等があり、これらのものを加えても良い。

アクリル樹脂は、上記した(a)(b)(c)を共重合することにより得られる。これら(a)(b)(c)のモノマーの

望ましい配合比は、(a)10~30重量部、(b)20~40重量部(c)15~60重量部である。

次に、樹脂を溶解させる溶剤としては、メチルセロソルブエチルセロソルブ、等が良く、またこれらの溶剤の混合物でも良いが、特に溶解性、コーティング性からエチルセロソルブが望ましい。

本発明に用いることができる色素としては、染料や顔料が有るが、耐熱性、耐光性の面から顔料が望ましい。

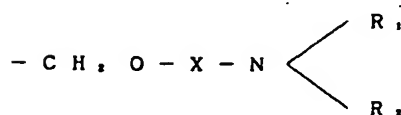
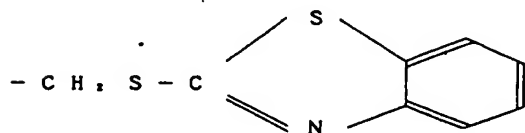
顔料としては、硫酸バリウム、亜鉛華、硫酸鉛、酸化チタン、黄色鉛、ベンから、群青、紺青、酸化クロム、カーボンブラックなどの無機顔料、ベンチジンイエローG、ベンチジンイエローGR、リソールファーストオレンジ3GL、バルカンファーストオレンジGC、ピグメントスカーレット3B、チオクンジゴマルーン、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、インダンスレンブルー、グリーンゴールド、マカライトグリーンレーキなどであるが、具体的にカラーインデックス(C.I.)ナンバーで示す。

る。これらの有機色素に置換基を有し、色素の分散に有効な誘導体が用いられる。置換基としては、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、カルボンアミド基、スルホンアミド基、あるいは下記一般式で示されるいずれかの置換基である。これらの置換基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有する誘導体が用いられる。

一般式：



(X：酸素またはイオウ原子、A：アリアル基)



(X：アルキレン基、R₁、R₂：水素原子

C. I. 黄色顔料 20, 24, 86, 93, 109, 110, 117, 125, 137, 138, 147, 148, 153, 154, 166, 168

C. I. オレンジ顔料 36, 43, 51, 55, 59, 61

C. I. 赤色顔料 9, 97, 122, 123, 149, 168, 177, 180, 192, 215, 216, 又は 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240

C. I. バイオレット顔料 19, 23, 29, 30, 37, 40, 50

C. I. 青色顔料 15, 15:6, 22, 60, 64

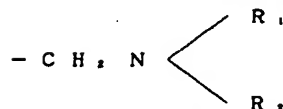
C. I. 緑色顔料 7, 36

C. I. ブラウン顔料 23, 25, 26

C. I. 黒色顔料 7

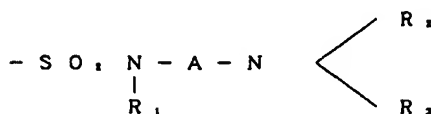
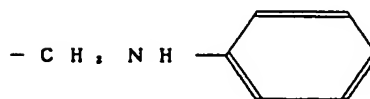
本発明に係わる分散剤は有機色素の誘導体であり、母体となる有機色素としてはアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、アントラキノ系、ペリレン系、ペリノン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、キノフタロン系、トリフェニルメタン系、金属錯塩系などであ

またはアルキル基、あるいはR₁とR₂とで少なくとも窒素原子を含む複素環)



(R₁：水素原子、アルキル基またはアリアル基、

R₂：アルキル基またはアリアル基、あるいはR₁とR₂とで少なくとも窒素原子を含む複素環)



(R₁：水素原子、アルキル基、

A：アルキレン基、

R₂：アルキル基、アルコキシアルキル基

またはシクロアルキル基、

R_1 : 水素原子、シクロアルキル基
あるいは R_1 と R_2 とで少なくとも
窒素原子を含む複素環)

なお、色素と、分散剤の母体有機色素とは、通常相の関係から同一のものが組合せられるが、必ずしも一致している必要はない。

本発明の組成物において、組成割合は、特に限定はないが、通常アクリル樹脂が組成物に対し、10～50重量%程度であり、色素の割合はアクリル樹脂の種類や色素の種類によって異なるが、アクリル樹脂に対し、1～30重量%程度であり、また、分散剤は色素の種類などによって異なるが、色素に対し0.1～30重量%程度である。さらに色素の含有率の高いカラーコンセントレートとしても、本発明の着色組成物を使用することもできる。なお、必要に応じて添加剤を配合することもできる。

本発明に基づき着色組成物などを作るには、アクリル樹脂、溶剤、色素、分散剤をロールミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、その田

本ロール等の攪拌機で十分混練し各着色組成物を作る工程、(2)該着色組成物を透明基板に塗布し、パターン化、又はパターン状に塗布して加熱縮合し、アクリル樹脂、顔料及び分散剤から成る着色フィルター層を形成し、必要に応じて更に上記工程を繰り返して2色以上の色相の組合わせになるカラーフィルターを形成する工程から成る。ここでアクリル樹脂は顔料分散媒であり、分散剤はアクリル樹脂中に顔料を均一に分散させるための補助剤である。該顔料及び分散剤をアクリル樹脂に添加し三本ロール等で十分混練して各色着色ワニスを製造する。次に透明基板(2)上に、該着色ワニス例えば赤色ワニスをスピンナー、ロールコーター等で塗布する。次に120℃以下の温度で溶剤を除き該着色ワニスの乾燥皮膜即ち着色フィルター層03を形成する。

次に超高压水銀燈を用いて、マスク露光し、現像して、着色フィルター層のレリーフパターンを形成する。この操作を、さらに2回くり返して、R、G、B(赤、緑、青)を形成したのが第3図

の分散、混合装置によって分散、混合する。またアクリル樹脂、色素、分散剤をロールミルなどで予め分散させ、次に溶剤あるいはアクリル樹脂および溶剤のワニスで希釈することにより作ることもできる。また、色素および分散剤を混合し、次にワニス等と混合、分散させることもできる。なお、混合、分散の順序はこれだけに限るものではなく、適宜行うことができる。

本発明の着色組成物を光硬化性とするには光架橋剤を添加する。加えられる光架橋剤としては、各種アシド化合物が使用できる。例えば1,3-Bis(4'-Azido benzal)-2-propane-2'-sulfonic acid、4,4'-Diazido styrene-2,2'-di-sulfonic acid等であるが溶解性の面から4,4'-Diazido styrene-2,2'-di-sulfonic acidが望ましい。架橋剤としては各種ジアゾ化合物も使用可能であり、例えばジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドの縮合物が使用できる。

本発明であるカラーフィルターの製造方法は、
(1)該アクリル樹脂に顔料及び分散剤を加えて、3

である。第4図は、各着色パターンの間にすき間をもうけて、その間に黒の着色組成物を用いてコート後、バック露光後現像、焼成し、各着色パターンの間に黒色ストライプまたは、格子のパターン状遮光膜04を付けたものである。

以下に実施例を示す。なお、実施例中、配合比は総て重量比である。

<実施例1>

アクリル樹脂、(ヒドロキエチルメタクリレート30部、ジメチルアクリアミド50部、メチルメタクリレート20部をエチルセロソルブ300部に溶解し、窒素雰囲気下でアゾビスイソブチロニトリル0.75部を加えて70℃、5時間反応により得られたアクリル樹脂)を樹脂濃度10%になる様にエチルセロソルブで希釈した。

この希釈樹脂90.1gに対し顔料9.0g、分散剤0.9gを添加して3本ロールで十分混練して、赤、緑、青色のワニスを作成した。以下、顔料および分散剤を示す。

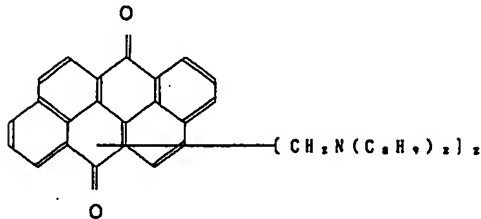
(赤色フィルタ用)

① 顔料

リオトゲンレッドGD (東洋インキ製造製C.I.ピグメントレッド168) 6.75g とリオノーゲンオレンジR (東洋インキ製造製C.I.ピグメントオレンジ36) 2.25g 部との混合物

② 分散助剤

下記構造式の化合物



(緑色フィルタ用)

① 顔料

リオノールグリーン2YS (東洋インキ製造製C.I.ピグメントグリーン366.75g とリオノーゲンエロー3G (東洋インキ製造製C.I.ピグメントエロー154) 2.25g との混合物

② 分散助剤

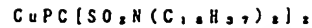
下記の銅フタロシアニン誘導体

混合にて現像した。

次に170℃で1時間ベークしてパターンを定着させた。緑、赤色についても露光量をそれぞれ500mJ/cm²、700mJ/cm²とする以外は、同様にしてカラーフィルタを完成した。このカラーフィルタの上に5%メラミン、エポキシ樹脂 (東洋インキ製) をコートし、230℃で120分ベークしてオーバーコートをした。

< 発明の効果 >

従来、アクリル系樹脂と顔料とでは、分散性が良く透明度高い組成物を得ることは、できなかった。しかしながら顔料の誘導体を分散剤として用いることにより、透明度が高い組成物を得ることができた。本発明によれば顔料とアクリル樹脂を用いることにより、耐熱性、耐光性に優れた高精細なカラーフィルタを作成することができる。このカラーフィルタを液晶表示装置に用いることにより、明るく優れた色特性す。また液晶表示装置の速成工程中に必要な熱処理にも十分耐えうるなど、本発明は実用上極めて優れている。



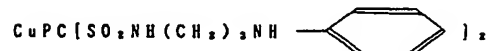
(青色フィルタ用)

① 顔料

リオノーブルーES (東洋インキ製造製C.I.ピグメントブルー15:67.2GとリオノーゲンバイオレットRL (東洋インキ製造製C.I.ピグメントバイオレット23) 1.8gとの混合物

② 分散助剤

下記の銅フタロシアニン誘導体



次に各着色樹脂100gに対し4、4'-ジアジドスチルベン-2、2'-ジスルホン酸、1.2gを加えて良く攪拌して着色樹脂組成物とした。まず、基板上に2-グリシドキシプロピルメタルジエトキシランをスピンコートして、良くスピン乾燥させた。青色組成物をスピンコート (1300rpm、50秒間) して乾燥させ、60℃20分間ブリベーク後、画素サイズ30μm×100μmのマスクを用いて露光 (3000mJ/cm²) した。水とイソプロピルアルコールの

4. 図面の簡単な説明

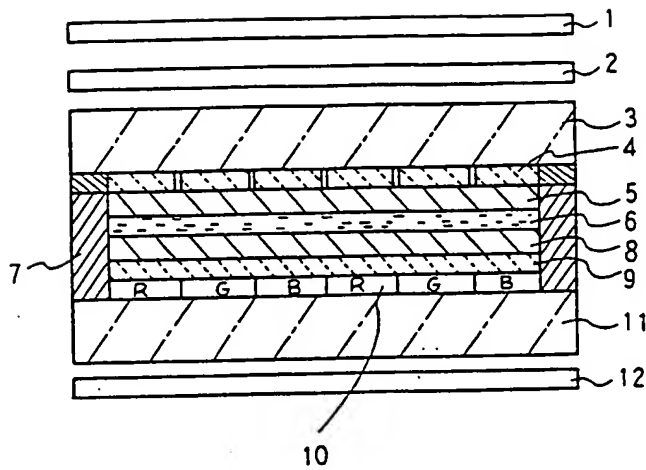
第1図は、一般的な液晶表示装置の一例を示す断面図であり、

第2図は、実施例1で作成したカラーフィルタの分光特性を示すグラフ図であり、

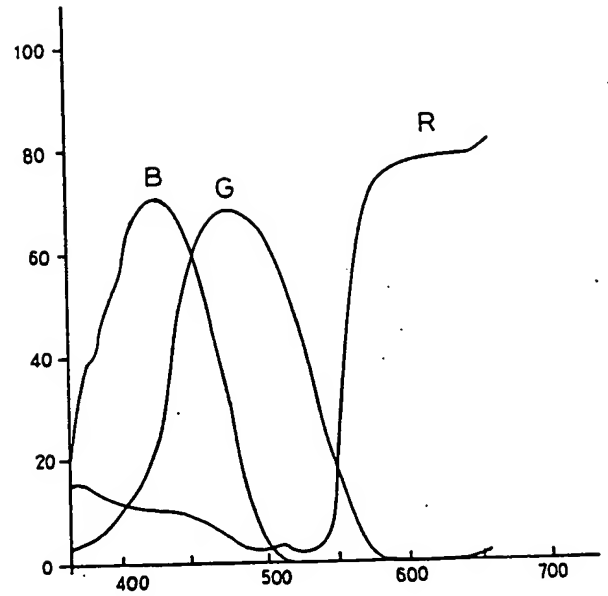
第3図(A)～(C)は、本発明のカラーフィルタの製造方法を工程順に示す説明図であり、

第4図は、パターン状の遮光膜を設けた本発明のカラーフィルタの一実施例を示す説明図である。

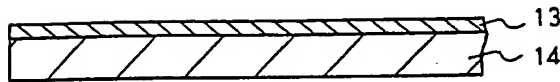
- (1) … 光源
- (2) (2) … 偏光板
- (3) (3) … 透明基板
- (4) … 画素電極
- (5) (8) … 配向膜
- (6) … 液晶
- (7) … 封止材
- (9) … 透明電極
- (10) … カラーフィルタ



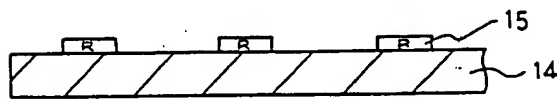
第1図



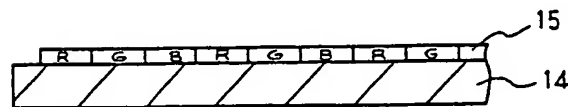
第2図



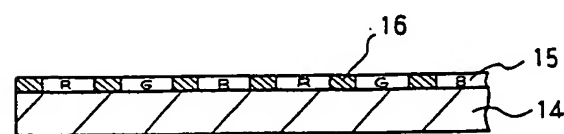
第3図 (a)



第3図 (b)



第3図 (c)



第4図

手続補正書 (自発)

平成1年12月 // 日

特許庁長官 殿



1. 事件の表示

昭和64年特許願第1018号

2. 発明の名称

カラーフィルターおよびその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都台東区台東1丁目5番1号

名称 (319) 凸版印刷株式会社

代表者 鈴木和夫



4. 補正の対象

イ) 明細書の特許請求の範囲の欄

ロ) 明細書の発明の詳細な説明の欄

5. 補正の内容

イ) 別紙のとおり



ロ) 明細書の発明の詳細な説明の欄の補正

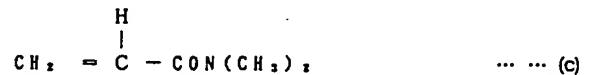
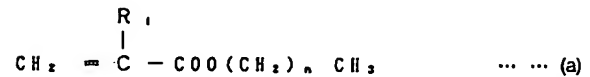
(a) 明細書第9頁第3行目「 $n = 3$ で:」とあるのを、「 $n = 4$ で:」と補正する。

(b) 明細書第9頁第6行目「 R_1 が $-CH_3$ の場合」とあるのを、「 R_1 が $-CH_3$ の場合 $n = 1 \sim 4$ で」と補正する。

(c) 明細書第9頁第9～10行目「プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ペンチルメタクリレート」を、削除する。
と補正する。

補正後の特許請求の範囲

(1) 基体上に、アクリル樹脂、有機色素、分散剤および溶剤を主成分とする着色樹脂組成物をコーティングして、任意の色数で所望のパターン形状に各色別に設けたカラーフィルターであって、上記アクリル樹脂がモノマーの一般式:



(R_1 、 R_2 はそれぞれHまたは CH_3 、 n は0～4の整数)であり、その組成比は(a)10～30重量部、(b)20～40重量部、(c)15～60重量部から共重合したアクリル樹脂であることを特徴とするカラーフィルター。

(2) 分散剤が、有機色素の誘導体である請求項(1)記載のカラーフィルター。

(3) カラーフィルターの上にオーバーコート層を設けたことを特徴とする請求項(1)記載のカラーフィルター。

(4) 基板上に、アクリル樹脂、有機色素、分散剤および溶剤を主成分とする着色組成物を各色別に、コーティング、露光により所望のパターン状に繰り返し施し、加熱焼成して着色層としてなることを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

(5) 分散剤が、有機色素の誘導体であることを特徴とする請求項(4)記載のカラーフィルターの製造方法。